PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

01-304713

(43)Date of publication of application: 08.12.1989

(51)Int.Cl.

H01F 41/02 C22C 38/00

H01F 1/08

(21)Application number: 63-134423

(71)Applicant: SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

02.06.1988

(72)Inventor: MINOWA TAKEHISA

YOSHIKAWA MASAO

(54) MANUFACTURE OF CORROSION-RESISTANT RARE EARTH MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent magnetic characteristics from being deteriorated for a long period of time as well as keep a sense of beauty of the outer appearance of the magnet by covering the surface of the sintered magnet with a Ni layer by carrying out in succession a pre-plating process, an activation process, and a Ni plating process.

CONSTITUTION: A sintered magnet is prepared, which includes at least one kind of 5-40wt.% rare earth element, 50-90wt.% Fe, 15wt.% or less Co, 0.2-8wt.% B, and 8wt.% or less of at least one kind of elements, as an additive, selected from Ni, Nb, Al, Ti, Zr, Cr, V, Mn, Mo, Si, Sn, Ga, Cu and Zn. Thereupon, the surface of the sintered magnet is covered with a Ni layer by carrying out in succession a pre-plating process, an activation process, and a Ni plating process. Thus, the surface is covered with Ni or a Ni alloy layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

® 公開特許公報(A) 平1-304713

 動Int. Cl. *
 識別記号
 庁内整理番号
 砂公開 平成1年(1989)12月8日

 H 01 F 41/02 C 22 C 38/00 H 01 F 1/08
 G-8123-5E D-8417-4K B-7354-5E審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

図発明の名称 耐食性希土類磁石の製造方法

②特 願 昭63-134423

②出 願 昭63(1988)6月2日

⑩発 明 者 美 濃 輪 武 久 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社

武生工場内

⑫発 明 者 吉 川 昌 夫 福井県武生市北府2丁目1番5号 僧越化学工業株式会社

武生工場内

⑪出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

明 細 曹

1. 発明の名称

耐食性希土類磁石の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一種の希土類元素を5~40 重量%、Feを50~90 重量%、Coを15 重量%以下、Bを0.2~8 重量%、添加物としてNi, Nb, Al, Ti, Zr, Cr, V, Mn, Mo, Si, Sn, Ga, Cu, 及び Zn から選ばれる少なくとも一種の元素を8 重量%以下、含有する挽結磁石の製造方法において、該挽結磁石体の表面を、メッキ前処理工程と、活性化処理工程と、Niメッキ工程とを類次行なうことによりNi 層により被覆することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高耐食性の希土類永久磁石の製造方法に関し、特に挽精磁石体表面に耐食性金属層を 均一に彼頂した希土類一鉄-ポロン系永久磁石の

製造方法に関する。

(従来の技術とその問題点)

新土類永久磁石は優れた磁気特性と経済性のた め、電気・電子機器の分野で多用されており、近 年ますますその高性能化が切留されている。これ らのうち特にNd系希土類永久磁石は、Sm系希土 類永久磁石と比べて主要元繁である Nd が Sm より 豊富に存在すること、Co を多量に使用しないです ひことから原材料費が安価であり、磁気特性もSm 系希土類永久磁石をはるかにしのぐ極めて優れた 永久磁石材料であるため、従来Sm系滑土類磁石が 使用されてきた小型磁気回路はこれによって代替 えされるだけではなく、コスト面からハードフェ ライトあるいは電磁石が使われていた分野にも広 く応用されようとしている。しかしNdをはじめ希 土類金属材料は一般に温気の多い空気中で極めて 短時間のうちに容易に酸化するという欠点を育し ている。この酸化は磁石表面上に酸化物が生成す る疫面酸化だけでなく、表面から内部へ結晶粒界 に沿って腐食が進行する、いわゆる粒界腐食の現

象も引き起こす。この現象はNd 磁石で特に顕著であり、それはNd 磁石の粒界に非常に活性なNd リッチ相が存在するためである。粒界の腐食は極めて大きな磁気特性の劣化を引き起こし、もし使用時に腐食が進行すれば、磁石を組み込んだ機器の性能を低下させ、機器周辺を汚染させる等の問題が生じる。

このような希土類磁石、とりわけ Nd 系磁石の欠点を克服するため各種の表面処理方法が提案されているが、いずれの方法も耐食性表面処理として完全なものではない。例えばスプレー又は電理塗装による樹脂塗膜では、樹脂の吸湿性のために腹下に錆が発生し、真空蒸糖、イオンスパッタリング、イオンプレーティング等の気相メッキ法では、コストがかかり過ぎ、また内穴、溝部へのコーティングができないなどの不利がある。

(発明の構成)

本発明者らはかかる従来の不利、欠点を解消す べく税支検討の結果、長時間にわたって磁気特性 の劣化がなく、外観の美観性が保持できる永久磁

Ti, Zr, Cr, V, Mn, Mo, Si, Sn, Ga, Cu, 及びZnから選ばれる少なくとも一種の元素を8重量%以下含有し、これに加えてC, O, P, S等の工業的に不可速な数量不純物を含有する。さらにNiメッキの結果、表面にはNi又はNi合金層を帯びることとなる。

次に本発明において実施される路工程について 始期する。

【メッキ前処理工程】

(i) 競落し

精溶しは希土類磁石表面の酸化皮膜の除去を目的として行なうものであり、砥石あるいはバフによる研磨、バレル研磨、サンドプラスト又はホーニング、ブラシがけなどによって速成される。これにより希土類磁石表面の領や汚れその他の不能物が除かれる。

(11) 溶剤脱脂

控刺脱脂は希土類磁石表面の油脂類の汚れを除 去することを目的としたものであり、トリクロル エチレン、パークロルエチレン、トリクロルエタ 石を製造することに成功し本発明に至った。すなわち、本発明は、少なくとも一種の希土類元素を5~40 単位%、Feを50~90 単位%、Coを15 単位%以下、Bを0.2~8 単位%、添加物としてNi. Nb, Al. Ti. 2r, Cr, V, Mn. Mo, Si, Sn. Ga. Cu, 及び2nから選ばれる少なくとも一種の元素を8単位%以下、含有する焼結硅石の製造方法において、鉱焼結磁石体の表面を、メッキ前処理工程と、活性化処理工程と、Ni メッキ工程とを関次行なうことによりNi 間により被覆することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法を提供するものである。

以下これについて詳しく説明すると、本発明の方法が適用される焼結磁石体において含有されるべき希土類金属はSc. Y, La. Ce. Pr. Nd. Pm. Sm. Eu. Gd. Tb. Dy. Ho. Er. Tm. Yb. およびLuのうち少なくとも一種であり、この含質量は5~40重量%とする。さらに前記焼結磁石体はFeを50~90重量%、Coを15重量%以下、Bを0.2~8重量%、及び添加物としてNi. Nb. Al.

ン又はフロン等の溶剤中に浸渍又は該溶剤をスプ レーして行なうものである。これによりプレス油、 切削油、防卵油等の有機性の汚れが除去される。

(iii) アルカリ脱脂

アルカリ脱脂は、上記の溶剤脱脂と同様に、希 土類磁石衰面の抽脂類の汚れを除去することを目 的として行なうものであり、一般的には溶剤脱脂 が予解脱脂洗剤で、アルカリ脱脂は本脱脂洗浄に あたる。アルカリ脱脂被の成分は、水酸化ナトリ ウム、炭酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウム、 メタケイ酸ナトリウム、 焼酸三ナトリウム、シア ン化ナトリウム、 キレート剤などの少なくとも一 種以上を合計で58/8以上2008/8以下含む水 溶液であり、これを常温以上90℃以下に加熱した なかに 新土類磁石を浸漬することにより脱脂が行 なわれる。またこのときに陰極電解又は陽極電解 あるいはPR電解を同時に行なってもよい。

(iv) 酸洗い

酸洗いは一般に前工程までで落し切れなかった 粒化皮製、あるいはアルカリ脱脂液によるアルカ リ皮膜又は電解洗浄で生じた酸化皮膜等の除去を目的として行なわれる。酸洗い液は、腐酸、ファ化水素酸、硝酸、塩酸、過マンガン酸、しゅう酸、酢酸、蟾酸、ヒドロキシ酢酸、燐酸のうち少なくとも一種を合計で1%乃至40%、好ましくは18~40%、含む水溶液である。これを10℃から60℃以下の温度として希土類磁石を浸液し、酸洗いが行なわれる。酸洗いにより、希土類磁石表面の酸化物、水酸化物、硫化物、金属塩、その他の不能物が除去される。

以上の4処理(i),(ii),(lii),(lv)はお 土類磁石の表面の汚れの質や程度に応じて少なく とも1 複類を選択するのであるが2 超類以上を組み 合わせて行なうのが望ましく、それぞれの処理時間も適宜に変えうる。また各処理を行なった後は 必ず十分に水洗する必要がある。

【活性化処理工程】

活性化処理工程は、希土類磁石表面の表面エネルギー状態を予め昂揚しておいて、メッキ膜と磁石との間の密着力を向上させるために行なわれる。

テルなどのノニオン活性剤のうち少なくとも一種以上を合計で3%以下添加することが強ましい場合がある。また活性化処理液の爽命を及くするため、金属イオン封鎖剤を添加することもある。すなわちピロリン酸ソーダ、トリポリ燐酸ソーダ、テトラポリ燐酸ソーダ、ヘキサメタ燐酸ソーダなどの無機金属イオン封鎖剤あるいはクエン酸、グルコン酸、酒石酸、ジエチレン・リアミノベンタ酸、ヒドロキシ・エチレン・ジアミン・4 醋酸などの有機金属イオン封鎖剤のうち少なくとも一種以上を合計で5 低低%以下添加する。

以上の敵、界価活性剤、金属イオン封鎖剤を適 係に含む水溶液を10℃から80℃以下の温度とし て、これに希土類磁石を浸液し活性化が行なわれる。

本工程の処理を行なった後は、必ず十分に水洗する必要がある。特に希土類磁石のメッキ工程度前においてこれは特に重要であり、前工程で発生した汚れや前工程で使用した薬剤が次工程へ異物として介入すると処理性能が劣化したり、メッキ

この処理によって希土類磁石表面とメッキ膜は数 固に密亞するようになり、希土類砒石表面への餌 企性物質の役入が阻まれて耐食性が改善される。活 性化に使用される薬液(活性化液)は、上記酸洗 い液とほぼ同様の成分であるが、舣中の薬剤量は 酸洗い液と比べて少量である。すなわち塩酸、硫 酸、ファ化水紫酸、硝酸、過マンガン酸、しゅう 敵、酢酸、ヒドロキシ酢酸、燐酸の少なくとも― **極以上を合計で1%乃至20%、好ましくは1~15** %、含む水溶液である。活性化の効果をさらに上 げたい場合には、少量の界面活性剤を添加するこ とが行なわれる。界面活性剤として、ラウリル酸 ソーダ、ミリスチン酸ソーダ、パルミチン酸ソー ダ、ステアリン酸ソーダなどの石鹸類、又は分岐 鎖アルキルペンゼン銃酸化塩、直鎖アルキルペン ゼン硫酸化塩、アルカンスルフォン酸塩、αーオ レフィン硫酸化塩などの合成陰イオン界面活性剤 あるいはアルキル・ジメチル・ベンジル・アンモ ニウムクロライドなどのカチオン活性剤、さらに はノニルフェノール・ポリオキシエチレン・エー

肌の密着不良の原因となる。

次に電気メッキの方法について述べる。

[母気ニッケルメッキ工程]

本発明に用いる電気ニッケルメッキ浴の浴組成は、次に述べる通りである。

ニッケル塩として破酸ニッケルアンモニウム、破砂ニッケル、塩化ニッケル、スルファミン酸ニッケル、テトラフルオロホウ酸ニッケルのうち少なくとも一種を含計で50万至500g/ e 含有し、塩化アンモニウム、ホウ酸をそれぞれ10万至50g/ e 含有する水溶液である。また必要に応じてラウリル硫酸ナトリウムや過酸化水素などのピット防止剤さらにはベンゼン、ナフタリン、サッカリン等の一次光沢剤、ブチンジオール、クマリン、チオ尿紫等の二次光沢剤を少量添加する。

使用するメッキ浴のPHの範囲は2.0~7.0 で浴 温は20℃~70℃が適当である。陰極電流密度は、 0.1~10A/d㎡で変施される。このメッキ浴で得 られるメッキ膜はNiを主成分とするメッキ層とな るが、不純物として鉄、銅、マンガン、亜鉛、コ バルト、炭菜、酸素などを含むことがある。又ニッケル塩のほかに他の金属塩を添加することにより、ニッケルと該添加金属の合金メッキとすることができる。これはSn、Cu、Zn、Co、Fe、Cr、P、B、などの金属において可能である。

また耐腐食性の向上を目的として、ニッケルメッキ膜の合金組成をわずかに異にした何層かのメッキ層を積層形成する場合がある。組成の数だけメッキ層が必要となるが、多層メッキ膜はメッキ層間の検触腐食機構により微性陽極効果が発揮され、耐食性が向上する。

希土類磁石上に形成されたニッケルメッキ層中の残留内部応力は、メッキ膜と希土類磁石表面の密着力に強大な影響を与える要素となる。メッキ膜に残留する内部応力は引張応力の場合でも圧縮応力の場合でもその値が大きいほど密着力を低下させ、従って内部応力の絶対値が小さいほど密着性は優れている。耐食試験において、メッキ膜に欠陥が生じるのは、メッキ膜の下の磁石表面で腐食が進行する場合が殆どであり、この結果として

メッキ版と表面の密望力が失われる。このとき、数 に大きな残留応力が残っていれば、この残留応力 が磁石表面とメッキ版の密管力を失わせるように 働いて、多少の腐食の進行によっても膨れ、刺れ などのメッキ欠陥が容易に生ずることとなる。

メッキ級の残留応力低減のため、塩化物設度や、 PHなどを調整するが、応力減少剤として、二次光 次剤を添加するのは効果がある。応力減少剤とし ては、各種有機化合物、例えばアルデヒド、ケト ン、スルホン化アリルアルデヒド、アセチレンア ルコール等である。メッキ条件や、添加剤の調整 により希土類礎石上のNiメッキ膜の内部応力は絶 対値で1400kg/c㎡以下とする。Niメッキ膜の 厚さは要求される耐食条件によって異なるが、1 μ m以上100μm程度までが実用的な範囲である。 これ以上期ければ耐食性が乏しくなり、100μm 以上にするには時間がかかり過ぎて不経済となる。 耐食性と経済性を同時に満足するメッキ膜厚の範 囲はおおよそ5μmから20μmくらいである。

メッキ法はいわゆる引っ掛け治具による方法及

びパレル槽によるいずれもが可能であり、製品の 大きさ、形状、数量等によって選択される。

メッキ時間は、メッキ膜厚、電旅密度によって 変化させるのが望ましい。パレルメッキの場合に は、メッキ膜厚のばらつきを小さくするため一般 に電流密度を抑えぎみにする。従ってパレルメッ キは引っ掛け方法と比べて同一膜厚を得るための 時間は長くなる。

以上の条件で得られたNd 磁石上のNi メッキ膜及びNi 合金メッキ語の物理的性質は、ビッカース硬度としては100~300、引張り強さは50~130kpsi となる。Ni メッキは耐食性に優れたメッキであるが、耐食試験において時として褐色あるいは認い 無色に変化する場合がある。これを防ぐためには無水クロム酸を含む水溶液中に浸渍するいわゆるクロメート処理を行なうのが効果がある。すなわちクロメート処理によりこのような変色は防止される。又クロメート処理時に散石に電流を流してCrを1μm以下だけ折出させてもよい。Cr層は容易に不動態化皮膜を作って姿面を保証するので

Nd系磁石の美観性が保たれる。

次に本発明による実施例を説明する。

(契施例1)

Ar雰囲気の高周旋溶解により、Ndを32.0重量 %、Tbを2.0重量%、Bを1.1重量%、Feを58. 4重量%、Coを5.0重量%、Alを1.0重量%、及 びGaを0.5重量%含むインゴットを作型した。

このインゴットをジョークラッシャー (jawcrusher) で租粉砕し、さらに N_1 ガスによるジェットミルで 数粉砕を行なって、平均粒径が $3.5~\mu$ m の数粉末 を据た。

次にこの散粉末を、10.000 Oeの磁界が印加された金型内に充填し、1.0t/cmの圧力で成形した。次いで真空中1090℃で2時間焼結し、さらに550℃で1時間時効処理を施して永久敬石とした。得られた永久磁石から30mm×30mm×3mm(厚き)の方形試験片を切り出した。磁化容易軸は厚さ方向に一致するようにした。

この試験片に以下の処理を行なう。

[メッキ前処理工程]

(i) 錆落し

遠心パレル研磨 10分

(ii) アルカリ脱脂

以下に記した組成のアルカリ脱胎液を50

℃に保って30分間没債

液組成

 水砂化ナトリウム
 10g/ 8

 メタケイ砂ナトリウム
 3g/ 8

 焼砂三ナトリウム
 10g/ 8

 煮炭砂ナトリウム
 8g/ 8

 界面活性剤
 2g/ 8

[活性化処理工程]

以下に記した活性化被に1分間浸漬する。

液组成

酢酸 2% (v/v)
 塩酸 2% (v/v)
 酸酸 2% (v/v)
 ラウリル酸ソーダ 1g/2

[匈気ニッケルメッキ工程]

以下に記した条件で電気ニッケルメッキを行な

う。

競数ニッケル 100g/2 塩化アンモニウム 30g/2 ほう酸 25g/2 光沢剤 少量 PH 5.0~5.5 退収 30℃ 陰低電流密収 0.1~2A/d m'

メッキ後、クロメート処理を行ない、耐湿試験サンプルとした。耐湿条件は80℃、90%湿度とし、磁気特性の劣化を測定した。この筋、比較のため、コーティングを行なっていないサンプルと、燐酸亜鉛下地処理を行なってエポキシの吹き付け塗装を施したサンプルと、A1イオンプレーティングを施したサンプルも同時に試験した。結果を第1図に示す。他のサンプルと比べてニッケルメッキ品は、磁気特性の経時劣化がほとんどなく優れた耐食性

Ar雰囲気の高周波溶解により、Ndを32.9重量

%、Bを1.1 重量%、及びFeを66.0 重量%含む インゴットを作製した。

このインゴットをジョークラッシャーで狙勢砕し、さらにN・ガスによるジェットミルで欲勢砕を行なって、平均粒径ガ3.5 μ m の微粉末を得た。次にこの微粉末を、10,000 Oeの健界が印加された金型内に充塡し、0.8t/cmの圧力で成形した。次いで真空中1100℃で2時間焼結し、さらに550℃で1時間時効処理を施して永久避石とした。得られた永久磁石から外径25mm,内径10mm,厚さ1.5mmのワッシャー状試験片を切り出した。強化容易軸は厚さ方向に一致するようにした。

この試験片に以下の処理を行なう。

[メッキ前処理工程]

(i) 納落し

パレル新醇 12時間

(ii) 溶剂脱脂

パークロクエチレンに浸渍及び蒸気洗浄

(iii) アルカリ脱脂

以下に記した組成のアルカリ脱脂液を60

℃に保って30分決強

被組成

水酸化ナトリウム 37.5g/ e 炭酸ナトリウム 11.5g/ e 燐酸三ナトリウム 3g/ e オルソケイ酸ナトリウム 5g/ e

(iv) 酸洗い

以下に記した酸洗い放に3分間浸渍する。

被組成

項数 10% (v/v) 磁数 5% (v/v)

[活性化工程]

以下に記した活性化液に30秒間浸漬する。

波组成

 塩酸
 8 % (v/v)

 ヒドロキシ酢酸
 2 % (v/v)

[電気ニッケルメッキ工程]

以下に記した条件で電気ニッケルメッキを行な う。

硫酸ニッケル

280g/@

特開平1-304713(6)

塩化ニッケル	48g/ 2
ほう酸	30 g / L
サッカリン	1.5g/2
PH	4.0~5.5
温度	40~60℃
数据重流电路	2~64/4 ㎡

メッキ後クロメート処理を行ない、耐食試験サンプルとした。耐食試験は120℃、2atmの飽和水蒸気中にサンプルをさらすオートクレープテストとした。メッキ品との比較サンプルとしてコーティングを行なっていないもの、燐酸亜鉛下地処理を行なったエポキン塗装品及び A1 イオンプレーティング品も同時に試験を行なった。その結果を第2図に示す。ニッケルメッキ品以外は72時間以内に大きな磁気特性の劣化を示しており、さらに表面には錆、殴れが発生している。一方、ニッケルメッキ品は96時間以上磁気特性がほぼ維持され、優れた耐食性を示している。外観にも異常は見られなかった。

(実施例3)

トリクロロエチレンに授債して超音被洗 浄及び蒸気洗浄

(iii) アルカリ脱脂

以下に記した組成のアルカリ脱脂液を60 ℃に保って1時間没液

放组成

水酸化ナトリウム	408/2
炭酸ナトリウム	30g/4

(iv) 酸洗い

以下に記した酸洗い液に5分間浸液する。

被組成

塩酸	6% (v/v)	
研数	5% (v/v)	
海マンガン酸カリウム	10g/ £	

〔活性化処理工程〕

以下に記した活性化液に1分間浸液する。

被組成

酢酸	5 %	(v/v)
塩酸	5 %	(v/v)
アルキルペンゼン硫酸化塩	0.5 %	(v/v)

Ar野四気の高周液溶解により、Ndを28.0 重点 %、Prを3.0 重点%、Dyを2.0 重点%、Bを1. 1 重点%、Feを61.9 重点%、Coを3.0 重量%、Al を0.5 重量%、及びNbを0.5 重量%含むインゴットを作製した。

このインゴットをジョークラッシャーで租粉砕し、さらに N_1 ガスによるジェットミルで数粉砕を行なって、平均位径が $2.8~\mu$ m の数粉末を得た。

次にこの数粉末を、10,000 Oeの磁界が印加された金型内に充填し、1.2t/cmの圧力で成形した。次いで真空中1090℃で2時間焼給し、さらに550℃で1時間時効処理を施して永久磁石とした。得られた永久磁石から外径25mm、内径10mm、厚さ1.5mmのワッシャー状試験片を切り出した。磁化容易他は厚さ方向に一致するようにした。

この試験片に以下の処理を行なう。

[メッキ前処理工程]

(i) 銷落し

遠心パレル研磨 30分

(li) 溶剂脱脂

潛石政 2 % (v/v)

【電気ニッケルメッキ工程】

以下に記した条件で電気ニッケルメッキを行な

スルファミン酸ニッケル	350g/ £
塩化ニッケル	20g/2
ほう酸	30g/2
РН	3~5
温度	40~50℃
险極電流密度	2~6A/d m
ピット防止剤	少量

以上の処理を行なったサンプルに対し以下の条件の下で耐湿試験を行なって磁気特性の劣化を調

退度 80℃ 退度 90%

この際、比較のため、コーティングを行なってないサンプルと、燐酸亜鉛下地処理を行なってエポキシの吹き付け強致を施したサンプルと、AJイオンプレーティングを施したサンプルも同時に試

験した。結果を第3図に示す。他のサンブルと比べ てニッケルメッキ品は、磁気特性の経時劣化が小 さく優れた耐食性を無している。

(発明の効果)

以上の記載のとおり、本発明による衛士類永久 唯石製造方法は、耐食性に使れ経時変化による唯 気特性の劣化は小さく、長野命の信頼性の高い礎。 石製造方法として極めて有効である。

4. 図面の簡単な説明

第1回は耐湿試験における種々の磁性体サンプルの経時減磁率を示すグラフ、第2回はオートクレープ耐食試験における種々の磁性体サンプルの経時減磁率を示すグラフ、第3回は第1回と同様のグラフである。

特許出願人

信越化学工媒株式会社





